

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265674

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

C08L101/00
 C08K 5/3432
 C08K 5/3442
 C08K 13/02
 C08L 67/00
 C08L 69/00
 C08L 71/00
 C08L 77/00
 H01B 1/12
 // H01M 6/18
 H01M 10/40

(21)Application number : 09-071211

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 25.03.1997

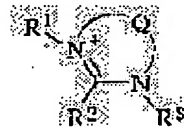
(72)Inventor : MORI SHOICHIRO
 IDA KAZUHIKO
 SATO TOMOHIRO
 YONEI AYAKO

(54) POLYMER COMPOUND COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer compound composite material as a solid electrolyte being noncorrosive and stable for a long time and having high ionic conductivity by converting an ionic liquid being a polymer compound and comprising a mixture of a lithium salt with an onium salt of a cyclic amidine or pyridine into a solid.

SOLUTION: The polymer compound used is desirably a synthetic polymer compound such as a polymethyl methacrylate polymer, a polyacrylonitrile, a polyethylene oxide or an ionene polymer capable of converting an ionic liquid into films or castings. The ionic liquid used is a mixture of a lithium salt with an onium salt of a cyclic amidine or pyridine. The lithium salt is desirably a lithium salt of an organic acid or of an inorganic acid such as bis (trifluoromethylsulfonyl)imide acid lithium salt, LiBF₄. The other component of the ionic liquid comprises a cation of a cyclic amidine of formula I or a cation of pyridine of formula II and an anion being one of an organic carboxylic acid.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265674

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 5/3432

5/3442

13/02

C 0 8 L 67/00

F I

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 5/3432

5/3442

13/02

C 0 8 L 67/00

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-71211

(22) 出願日 平成9年(1997)3月25日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 森 彰一郎

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 井田 和彦

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 佐藤 智洋

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 腐食性がなく、経時的に安定で且つ高いイオン導電性を有する固体電解質としての高分子化合物複合体及びその製造方法を提供する。

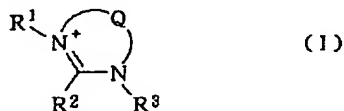
【解決手段】 高分子化合物 (A) でイオン性液体 (B) を固体化させた高分子化合物複合体であって、イオン性液体 (B) がリチウム塩 (b 1) 及び環状アミジン又はピリジンのオニウム塩 (b 2) との混合物から成る高分子化合物複合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子化合物（A）でイオン性液体（B）を固体化させた高分子化合物複合体であって、イオン性液体（B）がリチウム塩（b1）及び環状アミジン又はピリジンのオニウム塩（b2）との混合物から成ることを特徴とする高分子化合物複合体。

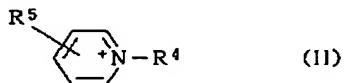
【請求項2】 イオン性液体（B）のオニウム塩（b2）が、式（I）

【化1】



【式中、R¹ と R³ は各々、独立して炭素数1～5のアルキル基を、R² は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表し、Qは炭素数2～5のアルキレン、アリーレン又はアルケニレンを表す。】で示される環状アミジン又は式（II）

【化2】



【式中、R⁴ は炭素数1～6のアルキル基を、R⁵ はメチル又はエチル基を表す。】で示されるピリジンのオニウム塩である請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項3】 環状アミジンは、イミダゾール環、2-イミダゾリン環、テトラヒドロピリミジン環、ジアザビシクロ環もしくはピリジン環より選ばれた環を有する化合物である請求項2記載の高分子化合物複合体。

【請求項4】 イオン性液体（B）のオニウム塩を構成する陰イオンが、ビス（トリフロロメチルスルホニル）イミド酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、トリス（トリフロロメチルスルホニル）炭素酸、トリフロロメタンスルホン酸、トリフロロ酢酸又は有機カルボン酸より選ばれた少なくとも1種である、請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項5】 高分子化合物（A）が、ポリビリル系高分子、ポリエーテル系高分子、ポリアミド系高分子、ポリエステル系高分子、ポリカーボネート系高分子およびイオネン系高分子より選ばれた少なくとも1種以上のもの、である請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項6】 イオン性液体（B）100重量部に対し、高分子化合物（A）は1～99重量部用いられることを特徴とする、請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項7】 リチウム塩（b1）は、オニウム塩（b2）100重量部に対し、0.1～99重量部の割合で用いられる、請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項8】 高分子（A）とイオン性液体（B）を溶媒に溶解した後、溶媒を除去することにより請求項1に記載の高分子化合物複合体を製造する方法。

【請求項9】 高分子化合物（A）の原料モノマーにイオン性液体（B）及び重合開始剤を添加し、これを重合することを特徴とする、請求項1記載の高分子化合物複合体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子化合物複合体およびその製造方法に関するものである。詳しくは、電気化学的デバイスの固体電解質および電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用可能な高分子化合物複合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、リチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサー、電気二重層コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学的デバイスの電解質としては、例えば、ガンマーブチロラクトン、N、N-ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン等の液体溶媒に、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、フタル酸テトラメチルアンモニウム等のイオンゲンとしてのイオン性化合物を溶解した電解液が使用されている。

【0003】しかしながら、電解液は、漏液が発生し易く、また、揮発し易く、長期間の信頼性に欠けるという欠点を有している。一方、固体電解質は、このような欠点がなく、上記の電気化学的デバイスに使用すると、製造工程の簡略化を図れると共に、デバイス自身の軽薄短小化を図ることができる。特に、高分子固体電解質は、柔軟性、軽量性、弾性、薄膜成形性、加工性、透明性などに優れており、電気自動車用高エネルギー電池やICカード等の薄型製品の内蔵電池などに応用が考えられている（渡辺、電気化学、62巻、304頁、1994年）。

【0004】上記の高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンエーテル系高分子化合物に、リチウムスルホンイミド、LiClO₄、LiCF₃SO₃等のアルカリ金属塩を複合させた固体電解質（Salt-in-Polymer型）が研究されてきたが、イオン伝導性は、高分子鎖の熱運動に起因することが明らかになり、アモルファス化など種々の試みがなされてきたものの、イオン伝導性と形状安定性の面から技術的な限界に至っている。

【0005】そこで、イオン伝導性はイオン性液体が担い、力学的特性は高分子化合物が担うという機能分離型の高分子固体電解質（Polymer-in-Salt型）の概念が二つの研究グループより独立に提案された。その一つは、イオン性液体として知られているN-ブチルピリジニウムハロゲン化物とハロゲン化アルミニウムとの錯体を高分子化合物で固定化したものである

(渡辺ら、J. C. S. Chem. Commun., 9 29頁、1993年)。そして、他の一つは、2種以上のリチウム塩を混合した過冷却液体を高分子化合物で固定化したものである(C. A. Angellら、Nature、362巻、137頁、1993年)。しかしながら、前者の複合体は、ハロゲン化物イオンによる腐食性に問題があり、後者の複合体は、熱力学的に不安定な過冷却液体を固定化したものであるから、経時的に結晶化するという問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、腐食性がなく、経時的に安定で、且つ高いイオン導電性を有する固体電解質としての高分子化合物複合体の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子化合物(A)でイオン性液体(B)を固体化させた高分子化合物複合体であって、イオン性液体(B)がリチウム塩(b1)及び環状アミジン又はピリジンのオニウム塩(b2)との混合物から成ることを特徴とする高分子化合物複合体を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
高分子化合物(A)：本発明で使用される高分子化合物としては、イオン性液体をフィルム又は注型品状に固体化し得るもので合成高分子化合物が好ましい。具体的には、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン等のポリビニル系高分子化合物、ポリオキシメチレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド系高分子化合物、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子化合物、ポリカーボネート系高分子化合物またはアイオネン系高分子化合物などが挙げられるが、ポリメチルメタクリレート系高分子、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド及びアイオネン系高分子化合物が好ましい。

【0009】イオン性液体(B)：本発明において、イオン性液体(B)はリチウム塩(b1)及び環状アミジン又はピリジンのオニウム塩(b2)との混合物を使用する。リチウム塩としては、有機酸のリチウム塩または無機酸のリチウム塩が挙げられる。有機酸のリチウム塩としては、例えば、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸リチウム、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)炭素酸リチウム等が挙げられ、無機酸のリチウム塩としては、例えば、 LiNO_3 、 LiSCN 、 LiClO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiS

bF_6 等が挙げられる。これらの中で好ましいリチウム塩は、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸リチウム、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)炭素酸リチウム、 LiBF_4 、 LiPF_4 等のリチウム塩である。他方のイオン性液体(B)の成分は、式(I)で示される環状アミジンの陽イオン

【0010】

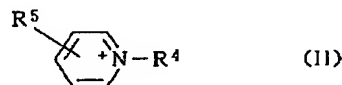
【化3】



【0011】〔式中、 R^1 と R^3 は各々、独立して炭素数1~5のアルキル基を、 R^2 は水素又は炭素数1~5のアルキル基を表し、Qは炭素数2~5のアルキレン、アリーレン又はアルケニレンを表す。〕又は式(II)で示されるピリジンの陽イオン

【0012】

【化4】



【0013】〔式中、 R^4 は炭素数1~6のアルキル基を、 R^5 はメチル又はエチル基を表す。〕と陰イオンとからなる。陰イオンとしては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)炭素酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、マレイン酸、フタル酸、安息香酸、サリチル酸、コハク酸、アジピン酸等の有機カルボン酸が挙げられる。

【0014】環状アミジン又はピリジンのオニウム陽イオンとしては、1, 3-ジアルキルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾリウム等のイミダゾール環を有するもの、1, 3-ジアルキルイミダゾリウム等のイミダゾリン環を有するもの、1, 3-ジアルキルテトラヒドロピリミジニウム等のピリミジン環を有するもの、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5等のジアザビシクロ環を有するもの、1-アルキルピリジニウム等のピリジン環を有するもの等の環状イミン化合物を例示することができる。

【0015】環状アミジン又はピリジンのオニウム塩の具体的例としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジメチル-イミダゾリニウムテトラフルオロボレート、1-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5-メチルテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イ

ミド、1-ブチルピリジニウムビス(トリフロロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフロロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフロロアセテートなどが挙げられる。

【0016】イオン性液体の構成成分であるリチウム塩(b1)と環状アミジン又はピリジンのオニウム塩(b2)との配合比は、互いに相溶する範囲内であって、一般的には、リチウム塩(b1)は、オニウム塩100重量部に対し、0.1~99重量部、好ましくは1~30重量部の割合で使用される。

【0017】高分子化合物複合体：高分子化合物複合体は、上記イオン性液体(B)中に高分子化合物(A)を直接加え加熱溶解し、冷却して成形するか、または、適当な有機溶媒中で両者を混合し成形した後、減圧乾燥などの方法で溶媒を留去して得られる。また、上記イオン性液体中で、高分子化合物の原料モノマーを混合し、重合開始剤を加え、原料を加熱重合または縮合反応させて高分子化合物複合体を得る。

【0018】加熱温度は、室温から150℃迄の温度が好ましい。また、前記重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル等の過酸化ジアシル、クメンヒドロペルオキシド、過酸化水素等のペルオキシド類、2,2-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ジベンゾイルジスルフィド等のジスルフィド類、p-トルエンスルフィン酸等のスルフィン酸類を例示することができる。

【0019】イオン性液体(B)と高分子化合物(A)との配合比は、互いに相溶する範囲内であれば何れの混合比であってもよいが、一般的には、高分子化合物

(A)の使用量は、イオン性液体(B)100重量部に対し、1~99重量部、好ましくは5~60重量部である。高分子化合物複合体は、漏液の問題がなく、腐食性もなく、安定なので、長期間の信頼性に耐える電気化学的デバイス用の固体電解質となる。また、そのイオン伝導性を利用して電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用することができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例1

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、ポリアクリロニトリル(PAN：平均分子量86,000)100mg、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート384mg、リチウムテトラフルオロボレート16mg及びN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)5.5gを加え、95℃で30分加熱攪拌して透明な溶液を得た。

【0021】この溶液を放冷後、加熱減圧下(70℃、1mmHg)で溶媒のDMFを留去し、厚さ60μmの高分子複合体の薄膜を得た。この高分子化合物複合体を

よく研磨したステンレス電極間に直径1cm、厚さ1mmのテフロン性スペーサーを介して挟み、密閉型導電率測定用セル、インピーダンスアナライザー及び恒温槽を使用して、周波数範囲5~13MHz、温度範囲100~0℃でセルのインピーダンスを発振レベル500mVにしてイオン導電率を測定した。

【0022】30℃に於けるイオン導電率は、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、引張り強度を測定したところ、 70 kg/cm^2 であった。6ヶ月保存してもステンレスの腐食は認められなかった。なお、実施例1で得られた高分子化合物複合体薄膜について、異なる温度に於けるイオン導電率を測定し、高分子化合物複合体の温度-イオン伝導率の相関図として図1に示した。

【0023】実施例2

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、ポリエチレンオキシド(PEO：平均分子量600,000)84mg、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート258mg、リチウムテトラフルオロボレート10.8mg及びN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)5.5gを加え、95℃で30分加熱攪拌して透明な溶液を得た。

【0024】この溶液を放冷後、加熱減圧下で溶媒のDMFを留去し厚さ100μmの高分子複合体の薄膜を得た。この高分子化合物複合体の薄膜の30℃に於けるイオン導電率は、 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、引張強度は 60 kg/cm^2 であった。6ヶ月保存後のステンレスの腐食も認められなかった。なお、実施例2で得られた高分子化合物複合体薄膜について、異なる温度に於けるイオン導電率を測定し、高分子化合物複合体の温度-イオン導電率の相関図として図1に示した。

【0025】比較例1

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、PAN200mg、安息香酸トリエチルメチルアンモニウム332mg、酢酸リチウム26.4mg、LiTFSI57.4mg及びDMF5.5gを加え、95℃で30分加熱攪拌して透明な溶液を得た。この溶液を放冷後、加熱減圧下(70℃、1mmHg)で溶媒のDMFを留去し高分子複合体の薄膜を得た。この高分子化合物複合体の薄膜の30℃に於けるイオン導電率は $3.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

【0026】

【発明の効果】本発明の高分子化合物複合体は、漏液の問題がなく、腐食性もなく、安定なので、長期間の信頼性に耐えることができ、リチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサー、電気二重層コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学的デバイス用の固体電解質として好適である。また、そのイオン伝導性を利用して、電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用することもできる。

【図面の簡単な説明】

関図である。

【図1】 高分子化合物複合体の温度-イオン導電率の相

【図1】

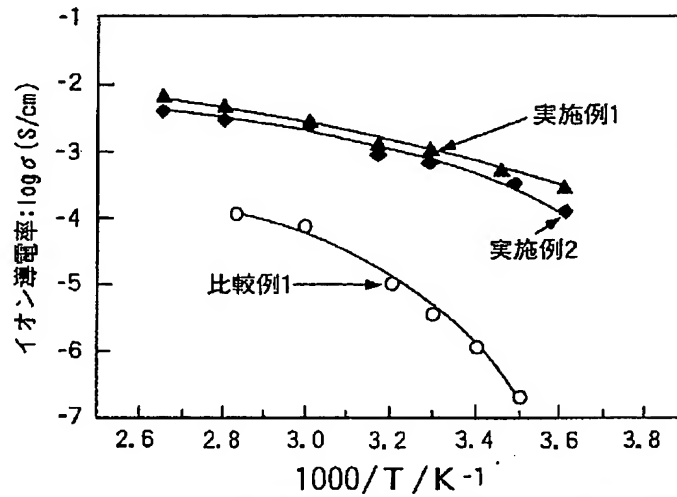


図1. 高分子化合物複合体薄膜のイオン導電率

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C O 8 L 69/00

C O 8 L 69/00

71/00

71/00

77/00

77/00

H O 1 B 1/12

H O 1 B 1/12

Z

// H O 1 M 6/18

H O 1 M 6/18

E

10/40

10/40

B

(72)発明者 米井 綾子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内